

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320486

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P A	8933-4 J		
C 0 8 K 3/02	K J Q	7242-4 J		
// (C 0 8 L 67/02				
23: 10		7107-4 J		
23: 26		7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-127331

(22)出願日 平成4年(1992)5月20日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 葭原 法

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 坂井 智

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

BEST AVAILABLE COPY

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高い耐トラッキング性と難燃性とを有する
ポリエステル樹脂組成物を得ること。

【構成】 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に
対して、ポリプロピレン樹脂および/または変性ポリブ
ロピレン樹脂1~80重量部、赤リン1~50重量部、
無機強化材0~150重量部、熱可塑性ポリエステル樹
脂とポリプロピレン樹脂の相溶化剤0~15重量部を含
有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】A、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、B、ポリプロピレン樹脂および／または変性ポリプロピレン樹脂1～80重量部、C、赤リン1～50重量部、D、無機強化材0～150重量部、E、ポリエステル樹脂とポリプロピレン樹脂との相溶化剤0～15重量部を含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリエステル樹脂組成物、更に詳しくは耐トラッキング性が優れた難燃性樹脂組成物に関するものであり、電気部品の絶縁体等として利用される。

【0002】

【従来の技術】従来より熱可塑性ポリエステル樹脂は、電気特性や機械物性が良好なため、電気部品に広く利用されている。しかし表面が汚染されている場合の絶縁耐久性である耐トラッキング性は充分でなく、難燃化されると、難燃剤の種類により低下の程度に差はあるが、さらに低下するので表面の絶縁抵抗を必要とする分野での応用には限界があった。また広く使用されているハロゲン系難燃剤により難燃化した熱可塑性ポリエステル樹脂に耐トラッキング性の高いポリプロピレン樹脂をブレンドして改良することが試みられたが、相溶性がないため良好な成形品が得られなかった。また鋭意検討した結果、特定の相溶化剤を使用するとかなり分散は改良されたが、耐トラッキング性の向上は僅かで期待するほど向上しなかった。また自動車のディストリビューターや工場のスイッチ部品など表面が汚染を受ける耐熱電気部品用に他の電気特性と共に耐トラッキング性の優れた難燃熱可塑性ポリエステルの開発が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電気絶縁等の目的で使用される部品用の形成材料として、耐トラッキング性の優れた難燃熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を開発することを課題としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために種々研究の結果、熱可塑性ポリエステル樹脂にポリプロピレン樹脂と赤リンを特定量配合し、場合によっては相溶化剤や強化材を加えることによって耐トラッキング性の優れた難燃熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成した。即ち本発明は、A、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、B、ポリプロピレン樹脂および／または変性ポリプロピレン樹脂1～80重量部、C、赤リン1～50重量部、D、無機強化材0～150重量部、E、ポリエステル樹脂とポリプロピレン樹脂の相溶化剤0～15重量部を含有することを特徴とする熱可塑性ポ

リエステル樹脂組成物である。

【0005】本発明において使用されるA成分である熱可塑性ポリエステル樹脂は、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタリン1,4また2,6ジカルボン酸、アジピン酸などから選ばれた1種以上と、グリコール成分としてエチレングリコール、ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等から選ばれた1種以上からなる熱可塑性ポリエステル樹脂または熱可塑性共重合ポリエステル樹脂である。好ましくは80モル%以上のエチレンテレフタレートまたはブチレンテレフタレート繰り返し単位からなる熱可塑性ポリエステル樹脂またはこれらの組み合わせが使用される。また本発明に使用される熱可塑性ポリエステル樹脂は、フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒（6/4重量比）による30℃で測定して求めた極限粘度数が、0.4以上であり、0.5以上が好ましい。

【0006】また本発明において用いられるB成分であるポリプロピレン樹脂および／または変性ポリプロピレン樹脂としては、アイソタクチック、アタクチック等いずれも使用することができるが、アイソタクチックが好ましい。また、ホモポリマー以外にプロピレン成分を80モル%以上含む他のオレフィンとのランダムまたはブロック共重合体も使用することができる。ポリプロピレン樹脂は、ASTMD-1238-62T（230℃・2160g）で求めたメルトフローレートが0.1から150g/10min.が好ましく、特に0.5から75g/10min.が好ましい。また本発明には、変性ポリプロピレン樹脂も使用される。好ましい変性としては、エポキシ変性、カルボン酸または無水カルボン酸変性、イミノエーテル変性があり、共重合や有機過酸化物によるグラフト変性によりなされる。変性剤としては、これらの官能基と不飽和結合を有するモノマーか、これらの官能基とラジカルで活性化される炭化水素基を有するモノマーが使用される。さらに具体的には、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニールグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、2,2'-メチレンビス（2-オキサゾリン）、2,2'-エチレンビス（2-オキサゾリン）、2,2'-p-フェニレンビス（2-オキサゾリン）、2,2'-m-フェニレンビス（2-オキサゾリン）等を挙げることができる。本発明にこれらの変性ポリプロピレン樹脂を用いる場合、ポリエステル樹脂とポリプロピレン樹脂の相溶性が良いので特に相溶化剤は使用しなくても良い。

【0007】また本発明においては、C成分である赤リンを熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して1～50重量部配合される。1重量部未満では難燃性が不

十分であり、50重量部を超えると物性が低下するので好ましくない。なお赤リンは、取り扱いの点から樹脂による被覆やマスター化して配合される。本発明においては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂やポリエステル樹脂により被覆された赤リンか、ポリフェニレンサルファイド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体およびポリスチレン系共重合体等によりマスター化された赤リンが好ましい。

【0008】本発明に必要な応じて使用されるE成分である熱可塑性ポリエステル樹脂とポリプロピレン樹脂の相溶化剤としては、熱可塑性ポリエステル樹脂と親和性または反応性を有するモノマーとポリプロピレン樹脂と親和性を有するモノマーとのブロック共重合体またはグラフト共重合体が好ましい。更に、具体的には、オレフィン・グリシジルメタクリレート共重合体またはグラフト共重合体、オレフィン・グリシジルメタクリレート共重合体のメチルメタクリレートグラフト共重合体、オレフィン・グリシジルメタクリレート共重合体のアクリロニトリル・スチレングラフト共重合体、無水酸または酸変性ポリオレフィンが挙げられる。中でもオレフィン・グリシジルメタクリレート共重合体のメチルメタクリレートグラフト共重合体が特に好ましい。

【0009】本発明において場合により配合されるD成分である無機強化材としては、ガラス繊維、炭素繊維等の繊維強化材やチタン酸カリやセッコウ繊維のようなウイスキー、タルク、クレイ、ワラストナイト、モンモリロナイト、マイカ、ベントナイト、炭酸カルシウム等の粉末状強化材が挙げられる。ガラス繊維やタルクやワラストナイトが特に好ましく、また2種以上組み合わせて使用されることも多い。無機強化材の配合量は、寸法や耐熱性や強度剛性に関する要求性能により選択されるが、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して150重量部を超えると成形性が低下して成形品の外観が悪くなるので好ましくない。

【0010】本発明組成物を得る方法としては、特に制限されるものではなく、任意の方法で行われる。例えば、全成分を予備混合した後、押出機やニーダ中で混練する方法や、予め任意の数成分を押出機やニーダ中で混練配合して得たベレットに、更に他の成分を混練配合する方法等が挙げられる。

【0011】本発明組成物は、目的や用途に応じてさらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、離型剤、着色剤などの添加剤を配合してもよい。また本発明の組成物は、特殊な成形法や成形条件は必要でなく、通常の熱可塑性ポリエステルの成形条件によって成形することが出来、各種成形品の他、管状物、容器、板状で利用される。

【0012】

【作用】熱可塑性ポリエステル樹脂とポリプロピレン樹

脂のポリマーアロイ系に赤リンを特定量配合すると、絶縁耐力や体積抵抗率と共に優れた耐トラッキング性を有した難燃性樹脂が得られる理由は、まだ明確ではないが、赤リンがポリエステル樹脂とポリプロピレン樹脂の両方共に有効な難燃剤でありまたどちらにも分散性が良いことと、ポリプロピレン樹脂がポリエステル樹脂中に微分散することによりベンゼン環距離が大きくなるためと考察される。通常の難燃性樹脂は、燃焼時表面の炭化を促進させ燃焼を防止するものであり、高電圧下で燃焼を伴うことが多いので、難燃化により耐トラッキング性は大幅に低下するのが一般的であるから、耐トラッキング性と難燃性の両立は予想外のことであった。

【0013】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。なお実施例中の部および%は、重量基準であり、各物性値は以下の方法により測定した。

(1) 耐トラッキング性: IEC pub. 112 標準規格に準じ、先端間隔4mmで60°をなすようにセットした電極に、一定電圧を印加し、0.1%の塩化アンモニウム水溶液を滴下してトラッキング破壊する滴数を、電圧を変えて測定して、50滴に対応する電圧を求めて耐トラッキング電圧とした。なお測定は、厚さ3mmの射出成形品について行なった。

(2) 燃焼性: UL94規格に準じ、巾12.7mm、長さ127mm、厚さ1.6mmの射出成形品5本について垂直燃焼テストを実施し、一回目と二回目の残炎時間を測定し、10回の合計時間を算出した。

【0014】実施例1~12 比較例1~8

ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)、ポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT)、ポリプロピレン樹脂(PP)、グリシジルメタクリレート1.5%変性ポリプロピレン樹脂(PP-GMA)、無水マレイン酸0.3%変性ポリプロピレン樹脂(PP-MAH)、フェニレンビス(2オキサゾリン)0.3%変性ポリプロピレン樹脂(PP-PBO)、赤リンI(ノーバエクスル150 燐化学工業(株)製)、赤リンマスターII(ノーバベレットPET 燐化学工業(株)製)、ポリエチレン・グリシジルメタクリレート共重合体のメチルメタクリレートグラフト共重合体(PE-GMA-PMMA)、(モディバー4200 日本油脂(株)製)、無水マレイン酸0.3%変性ポリエチレン(PE-MAH)、タルク(TA)、ガラス繊維(GF)、モンタン酸エステル(WAX E)、テトラブROMビスフェノールAのポリカーボネートオリゴマー(FG)、ブROM化ポリエチレン(PB)三酸化アンチモン(SbO₃)を、表1および表2に示す割合で予備混合した後、2軸押出機のホッパーに投入し、シリンダー温度265℃で溶融混練してそれぞれコンパウンドチップを得た。これらのコンパウンドチップを140℃で4時間乾燥した後、265℃に調節した射出成形機によりテストピースを成形

し、燃焼性と耐トラッキング性を評価した。その結果を *【0015】

表1 および表2に併記する。 * 【表1】

		実 施 例					比 較 例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
PET	部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PBT	部											
PP	部				5	5						
PP-GMA	部	5									5	5
PP-MAH	部		5									
PP-PBO	部			5								
赤リンI	部	10	10	10	10	10				10		
赤リンマスターII	部											
PE-GMA-PMMA	部				2							
PE-MAH	部					2						
TA	部	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
GF	部	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
WAX E	部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
FG	部							10				10
PB	部								10			
SbO	部							3	3			3
耐トラッキング性	V	450	425	420	410	405	205	225	220	245	420	295
燃焼時間 n=5+5	秒	12	14	14	16	17	375	16	16	14	440	83

【0016】

【表2】

		実 施 例							比 較 例	
		6	7	8	9	10	11	12	7	8
PET	部		100	100	100	100	100	100	100	100
PBT	部	100								
PP	部									5
PP-GMA	部	5	5	2	10	20	5	5	100	
PP-MAH	部									
PP-PBO	部									
赤リンI	部	10		10	10	10	3	20	20	15
赤リンマスターII	部		30							
PE-GMA-PMMA	部									
PE-MAH	部									20
TA	部	1	1	1	1	1	1	1	1	1
GF	部	15	15	15	15	15	15	15	15	15
WAX E	部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
FG	部									
PB	部									
SbO	部									
耐トラッキング性	V	465	415	400	470	460	470	460	>600	295
燃焼時間 n=5+5	秒	14	18	11	16	19	37	10	117	32

【0017】

【発明の効果】表1および表2より明らかなように、本発明のポリエステル樹脂組成物は、優れた耐トラッキング性を有する難燃性樹脂であることが判る。従って本発明

* 明の組成物から得られる成形品は表面が電解質の汚染をうける環境下においても絶縁の耐久性を有するから、自動車のディストリビューター部品や屋外の電気部品などに有用に利用され、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³
C08L 51:06)

識別記号 庁内整理番号
7142-4J

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.